

Az ionaktivitás mérése és számítása szikes talajok telítési kivonatában

DARAB KATALIN, RÉDLY LÁSZLÓNÉ és CSILLAG JULIANNA

Vizgazdálkodási Tudományos Kutató Központ és MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A talajtani és agrokémiai vizsgálatoknál — elsősorban gyors, egyszerű rutin koncentráció mérésekre különböző növény és talajkivonatokban — az 50-es években kezdték használni az ionszelektív elektródokat. Az akkor rendelkezésre álló üvegmembrán elektródok azonban nem érték el sem érzékenység, sem szelektivitás tekintetében a jelenleg forgalomban levő elektródok minőségi mutatóit. Pontos mérésekre csak az oldat megfelelő előkészítése (a zavaró ionok leválasztása) után, jól meghatározott kísérleti körülmények között viszonylag szűk koncentráció tartományban voltak alkalmazhatók [7].

Az elmúlt évtizedek technikai fejlődése megteremtette az ionaktivitás direkt potenciometriás meghatározásának feltételeit. Ennek eredményeként ma megfelelő mérőműszerek és ionszelektív elektródok állnak rendelkezésre. Az ionszelektív elektródok egyik alkalmazási területe jelenleg is, a különböző kationok és anionok koncentrációjának direkt vagy titrálós potenciometriás meghatározása olyan vizsgálati célokra, melyekre ugyan egyéb koncentráció meghatározási módszerek is alkalmazhatók, de bizonyos szempontból (pl. ahol az egyéb meghatározási módszerek viszonylag bonyolultak) a direkt potenciometriás mérés előnyösebb.

A módszer előnyei a mérés egyszerűsége, gyorsasága, kis műszerigénye, és az, hogy a minták koncentrációja legtöbbször előkészítés nélkül, széles tartományban (10^{-1} — 10^{-5} mol/l) mérhető. Emellett hordozható tranzisztoros pH-mV mérők alkalmazásával a mérés nem feltétlenül laboratóriumhoz kötött.

Az ionszelektív elektródok jól alkalmazhatók talajvizek, különböző vi-
zes és sóoldatokkal készített talajkivonatok elemzésére, öntözővizek, drén-
vizek sóösszetételének folyamatos nyomon követésére, a változások regisztrá-
lására helyszínen, modellekben, tenyészedenyekben, stb. A direkt potencio-
metriás módszerek pontosság és reprodukálhatóság tekintetében nem érik
el a ma már széles körben alkalmazott más műszeres eljárások lehetőségeit,
pl. a lángfotometriás vagy különösen az atomabszorpciós módszereket. Ezért
az ionkoncentrációk laboratóriumi sorozatmérésénél jelentőségük korlátozott.

A kémiai reakciók és egyensúlyok nem az ionkoncentrációk, hanem az ionaktivitások függvényében írhatók fel. Ez vonatkozik a talajkémiai reak-
ciókra, így az ioncserefolyamatokra, a sók kicsapódására, oldódására, vala-
mint feltehetően a növényi tápanyag felvétel egyes reakcióira is [1].

Elméleti és gyakorlati szempontból ezért az ionszelektív elektródok leg-
fontosabb szerepe az, hogy az ionaktivitások közvetlen mérésére alkalmazhatók.

A legtöbb szakirodalmi hivatkozás hangsúlyozza azt az előnyt, hogy ionszelektív elektródokkal lehetőség van a természetes rendszerekhez közelebb álló kísérleti körülmények között (szuszpenzióban, talajpépben, vagy akár nedves talajban) mérni az ionok aktivitását. [2, 11, 12, 13, 17].

Annak eldöntésére, hogy a módszer egy adott vizsgálati célra alkalmazható-e, mind a kivonatokban, oldatokban, mind a szuszpenzióban való mérésnél ismerni kell az ionszelektív elektróddal végzett meghatározások feltevéleit, hibahatárait és a zavaró tényezőket. A kapott adatok interpretálhatóságával összefüggő kérdések már akkor is felmerülnek, ha talajkivonatokban, talajoldatban mérünk ionaktivitást, mivel ezek bonyolult összetételű elegyelektrolitok. Fokozódik ez, ha ennél összetettebb rendszerekben (szuszpenzióban, talajpépben) mérünk. Ezért viszonylag egyszerűbb rendszerek, elektrolit oldatok vizsgálatából, azok analitikailag mért ionkoncentrációiból indulunk ki, majd a különböző elektrosztatikai kölcsönhatásokat figyelembe vevő elméleti modell alapján, matematikai közelítő számításokkal kapott ionaktivitásokkal hasonlítjuk össze a mért aktivitás értékeket [1, 4, 9, 19, 20, 21].

Az ionaktivitások számításával való meghatározására azért is szükség van, mert direkt potenciometriás módszerekkel—elsősorban az ionaktivitás és az elektródpotenciál közötti logaritmikus összefüggés miatt—az alapkutatáshoz megkívánt mérési pontosság nem mindig érhető el.

Több, a talajkémiai folyamatokban szerepet játszó ion aktivitása közvetlenül nem mérhető, mivel megfelelő reverzibilis indikátor elektród nem áll rendelkezésre. Ide sorolható pl. a szulfát- és a különböző foszfátionok mérése. Ezek aktivitásainak ismerete is gyakran szükséges pl. gyengén oldódó sóik oldhatósági, kicsapódási viszonyainak vizsgálatakor.

Lehetőség van a talajoldatban levő ionok aktivitásának számításával történő közelítő meghatározására olyan kérdések tanulmányozása esetén is, mint a talajoldat összetételének, valamint a szilárd- és folyadékfázis közötti reakciók egyensúlyának változása különböző természetes talajképződési folyamatok vagy mesterséges beavatkozások (pl. öntözés, műtrágyázás, talajjavítás) hatására.

A talajkémiai szakirodalomban több leírást találunk az elektrolitoldatok „szerkezetének” és tulajdonságainak vizsgálatáról, az ionaktivitások mérése és közelítő matematikai számítása segítségével. Az itt használt matematikai modellek azokon az elméleteken alapulnak, melyek az elektrolitoldatok viselkedését meghatározó kölcsönhatások törvényszerűségeit írják le [5, 6, 10].

TANJI [19] a direkt potenciometriás módszerrel mért Na^+ , Ca^{2+} és $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ionaktivitásokat és az ionpárképződési modellel számított értékeket hasonlította össze NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 és CaSO_4 oldatokban és ezek elegyeiben. GARRELS és CHRIST [8] valamint GARRELS és THOMPSON [9] összetettebb rendszer, a tengervíz elektrolit „szerkezetét” számította az ionpárképződési modell segítségével. THOMPSON és ROSS jó egyezést kapott a tengervízben levő „szabad”, ionpárt nem alkotó kalciumionok mennyiségének számított és direkt potenciometriás úton mért értékei között [9, 21]. A kalcium ionszelektív elektród kalibrálásához változó kalciumkoncentrációjú, a tengervízhez hasonló ionerősségű és kationösszetételű oldatokat használtak. Jól egyezett az ionpárképződési modellel [9] számított „szabad” magnéziumionok mennyisége az ionszelektív elektróddal mért értékkel THOMPSON [20] vizsgálataiban is.

SHATKAY [18] azonos Ca^{2+} koncentráció mellett, különböző ionerősségű NaCl és MgCl_2 oldatokban vizsgálta a kalcium aktivitási koefficiensének változását. Azt találta, hogy bizonyos nátrium illetve magnézium koncentráció-tartományban az általa használt matematikai módszerrel és az ionszelektív elektróddal mért aktivitásokból számított kalcium aktivitási koefficiens értékek nagymértékben különböztek. A „mért” kalcium aktivitási koefficiens egyéb sók jelenlétében kisebbnek adódott, mint ahogy az ionerősség alapján várható lenne.

Az ionaktivitás mérések segítségével a talajok anyagforgalmában jelentőséggel bíró különböző fizikai-kémiai állandók is meghatározhatók. NAKAYAMA és RASNICK [16] a direkt potenciometriás mérés és az ionpárpépződési modell kombinálásával olyan közelítő matematikai eljárást dolgozott ki, mely-lyel a kalciumszulfáttal telített NaCl és Na_2SO_4 modell oldatokban mért ion-koncentráció értékekből és az ionszelektív elektróddal mért Ca^{2+} aktivitásból kiindulva, meghatározható a gipsz termodinamikai oldhatósági szorzata. Az így kapott érték az irodalmi adatokkal jól egyezett. A szerzők szerint a kalcium ionszelektív elektród csak a „szabad” ionok aktivitását méri és az ionpárban részt vevő, nem disszociált alakban levő kalciumot nem érzékeli. Matematikai modelljüket erre a tényre alapozták. NAKAYAMA [15] szintén matematikai modell és mérés kombinációja alapján határozott meg fizikai-kémiai állandókat. Telített CaCO_3 oldatokban, a CO_2 különböző parciális nyomása mellett, direkt potenciometriás úton mérte az oldatok Ca^{2+} aktivitását és pH-ját, és meghatározta a Ca^{2+} koncentrációt. Ezekből az adatokból kiindulva iterációs számítással és grafikus eljárással meghatározta a rendszerben képződő ionpárok egyensúlyi állandóit.

Megvizsgáltuk az ionaktivitás közvetlen mérésének és a matematikai közelítő számítás alkalmazhatóságát abból a célból, hogy a talajok szikesedési folyamataiban szerepet játszó egyes kémiai reakciók leírásához a fenti módszerek mennyire használhatóak. Ezzel összefüggésben célul tűztük ki néhány olyan metodikai kérdés vizsgálatát is, mint talajkivonatokban és talajpépekben történő ionaktivitás mérések feltételei és a mérési adatok reprodukálhatósága.

Anyag és módszerek

Az ionaktivitás mérésével kapcsolatos vizsgálatokat két irányban végeztük.

1. A Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ és Cl^- ionok aktivitás mérésének pontosságát és reprodukálhatóságát vizsgáltuk különböző típusú szikes talajokból készített vizes talajkivonatokban és talajpépekben 10 ismétléses sorozatokban, az alábbi ionszelektív elektródokkal:

Na^+ :	Orion 94-11 A típusú szilárd membrános és Radelkis OP-Na 7111 típusú üvegmembrános elektród
Ca^{2+} :	Orion 92-20 típusú folyadékmembrános elektród
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$:	Orion 92-32 típusú folyadékmembrános elektród
Cl^- :	Orion 94-17 A típusú szilárd membrános és Radelkis OP-Cl 7111 típusú szilárd membrános elektród.

Vonatkozási elektródként Orion 90-01 és 90-02 típusú Ag-AgCl egyes, illetve kettős sóhidas elektródot használtunk, melyek potenciálja $\pm 0,5$ mV-on belül állandó volt. Az elektromotoros erő mérését Orion-801 A (Ionalyser) digitális készülékkel, illetve Radelkis OP-208 típusú digitális precíziós pH-mérővel végeztük. A leolvasás mindkét műszernél 0,1 mV pontossággal történt.

2. Különböző szikes talajszelvények (szologyos réti szolonyec: Mezőtúr 102. szelvény, kérges réti szolonyec: Mezőtúr — II., Hortobágy — II., valamint közepes réti szolonyec: Cegléd-16 és Cegléd-22 sz. szelvény) mintáinak szokásos módon készített telítési kivonataiban a Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ és Mg^{2+} ionok mért, és az ionpárpépződést figyelembe vevő matematikai közelítéssel számított aktivitás értékeit hasonlítottuk össze. A fenti ionokra vonatkozóan elvégeztük a mért és számított aktivitások összehasonlítását, kalciumszulfát tartalmú anyagokkal (gipsz, hemihidrát és különböző szemcseméretű anhidrit nyersanyagokkal) CaSO_4 -ra 25°C -on telített talajkivonatokban is.

Az eredeti és a kalciumszulfáttal telített oldatok Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} és Cl^- koncentrációit a szokásos analitikai módszerekkel mértük. Az analitikailag mért ionkoncentrációkból kiindulva, a lehetséges ionpárok egyensúlyi állandóinak ismeretében, az ionpárpépződési modell segítségével [3, 14] fokozatos közelítéssel számítottuk a Ca^{2+} , Mg^{2+} és Na^+ ionaktivitás értékeit.

A Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ és Na^+ ionok aktivitásának direkt potenciometriás mérését Orion 801-A típusú ionométeren végeztük, a megfelelő ionszelektív elektródok segítségével (Orion 92-20 típusú Ca^{2+} , Orion 92-32 típusú „divalent” — $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ionokra érzékeny — és Beckmann 2209 típusú Na^+ ionszelektív elektróddal.) Összehasonlító elektródként Orion 90-02 típusú kettős sóhidas Ag-AgCl elektródot használtunk.

Az összehasonlító vizsgálatokat viszonylag széles koncentráció-tartományban végeztük.

Az oldatok ionerőssége: $1,22 \cdot 10^{-2}$ - $3,04 \cdot 10^{-1}$ mól/l,

Ca^{2+} koncentrációja: $2,65 \cdot 10^{-4}$ - $3,47 \cdot 10^{-2}$ mól/l,

Mg^{2+} koncentrációja: $1,90 \cdot 10^{-4}$ - $1,67 \cdot 10^{-2}$ mól/l és

Na^+ koncentrációja: $5,81 \cdot 10^{-3}$ - $1,54 \cdot 10^{-1}$ mól/l tartományban volt.

Az adatok értékelése és következtetések

Az ionszelektív elektródokkal történő ionaktivitás mérések pontosságára, ill. reprodukálhatóságára vonatkozó adatainkat az 1. táblázatban foglaltuk össze. A pontosságot és a reprodukálhatóságot jellemző variációs koefficiens (CV érték) nagymértékben függ a koncentrációtartománytól. Az 1 : 5 vizes talajkivonatokban a CV értékek magasabbak, mint a vizsgálandó ionra nagyobb koncentrációjú telítési kivonatokban mért aktivitások variációs koefficiensei.

Ionaktivitás mérésére $5 \cdot 10^{-5}$ mól/l-nél higabb koncentrációnál sem a szilárd, sem a folyadékmembrános elektródjaink nem alkalmasak. A CV érték magas és a kalibrációs görbe ebben a tartományban már nem lineáris. A nátrium- és kloridionok aktivitásának mérésekor pontosság és reprodukálhatóság tekintetében csak lényegtelen előnyt tapasztaltunk az Orion elektródok és mérőműszer javára a Radelkis cég gyártmányaival szemben.

A talajpépben a nátriumion aktivitás mérése sem pontosság sem reprodukálhatóság tekintetében nem éri el az oldatok mérése során azonos koncentráció-tartományban kapott eredményeket.

A vizsgálatok szerint oldatokban a fent felsorolt ionok aktivitását széles koncentráció-tartományban (kb $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ mól/l) gyakorlatilag a min-

1. táblázat

Ionaktivitás mérések pontossága és reprodukálhatósága

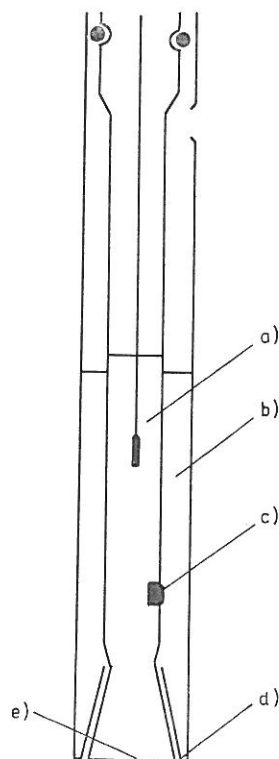
(1) Mért ionok	(2) A mérés közege	(3) Koncentráció mgé/l	CV %
Na ⁺	a) 1 : 5 vizes talajkivonat	5-12	3,8
	b) Telítési talajkivonat	40-80	2,0
	c) Telítési talajpép	1-2	14
		10-20	8
		40-50	8
Ca ²⁺	a) 1 : 5 vizes talajkivonat	~0,2	12
	b) Telítési talajkivonat	2-5	4,5
Ca ²⁺ + Mg ²⁺	b) Telítési talajkivonat	2-5	4,5
Cl ⁻	a) 1 : 5 vizes talajkivonat	0,6-2,2	6
	b) Telítési talajkivonat	8-33	3,5

ták előkészítése nélkül, a módszer által meghatározott pontossággal és reprodukálhatósággal mérhetjük. A mérés pontosságát behatárolja az, hogy a potenciál és az aktivitás közötti összefüggés logaritmikus. Ezen túlmenően a mérések technikai kivitele, pl. a mV leolvasás pontossága és stabilitása, a használt ionszelektív elektród érzékenysége és a mérendő ionra vonatkozó szelektivitása, a vonatkozási elektród tulajdonságai és az oldat koncentráció-tartománya a mérések hibahatárát nagymértékben meghatározza.

Különösen fontos szerepe van a mérés kivitelezésekor a mV leolvasás pontosságának és a vonatkozási elektród tulajdonságainak. Egyértékű ionokra szelektív elektródok esetében a mól/l-ben kifejezett aktivitás egy nagyságrendű változása 58 mV, a kétértékű ionokra szelektív elektródoknál 29 mV változást jelent. A mV értékek leolvasásából eredő hiba tehát az egy- és kétvegyértékű ionok aktivitásának meghatározásakor különböző. Egyértékű ionok mérése esetén 1 mV eltérés 4%, kétértékű ionoknál 8%-os aktivitás különbséget jelent.

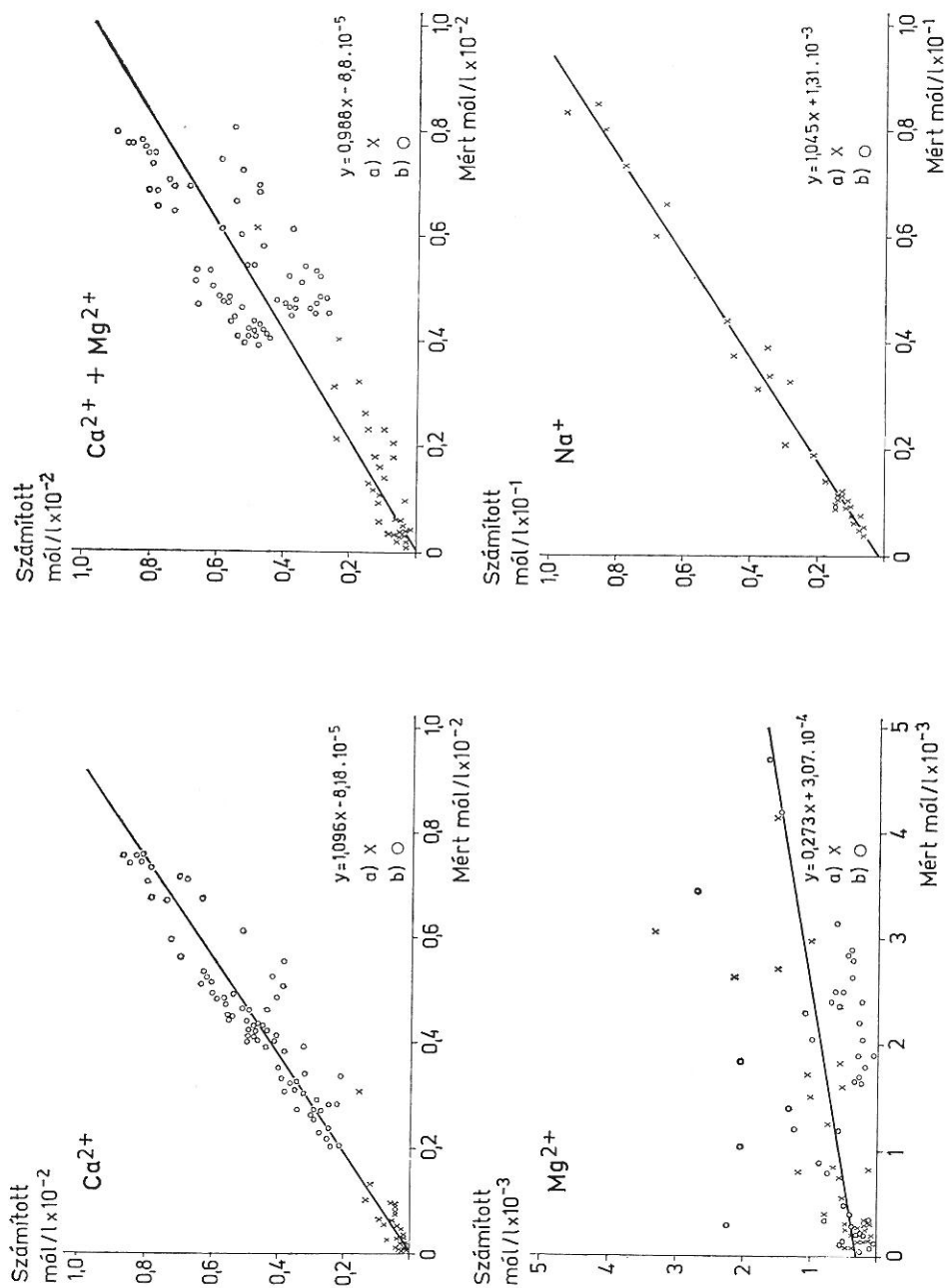
Ionaktivitás mérésekre olyan vonatkozási elektród kiválasztása célszerű melynek potenciálja viszonylag állandó, az elektrolit sóhídja és a mérendő oldat között fellépő ún. érintkezési potenciál meghatározott és viszonylag kicsi. Ionometriás célokra jól megfelelnek az ún. „sleeve type” felépítésű vonatkozási elektródok (1. ábra), melyeket mi is használtunk.

A Ca²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ + Mg²⁺ és Na⁺ ionok telítési kivonatokban és kalciumszulfáttal kezelt talajkivonatokban mért és az ionpárpézódást fi-



1. ábra

„Sleeve type” felépítésű vonatkozási elektród sémája a) belső sóhíd b) külső sóhíd c) kerámia-szűrő érintkezés d) folyadékfilm érintkezés e) üvegszűrő



2. ábra
Összefüggések az ionaktivitás mért és számított értékei között a) közvetlen b) kalciumszulfáttal kezelt talajkivonatokban

2. táblázat

Mért és számított ionaktivitás értékek szignifikancia vizsgálata

(1) Mért ionok	(2) Ionaktivitás átlag értékek mól/l·10 ³		$\bar{X}_{\text{mért}}$ - $\bar{X}_{\text{számított}}$	Sd	t _{számított}	SzD _{5%} mól/l·10 ³
	$\bar{X}_{\text{mért}}$	$\bar{X}_{\text{számított}}$				
				mól/l·10 ⁴		
A) Eredeti telítési talaj kivonatokban (32 adat)						
Ca ²⁺	0,50	0,43	0,66	1,22	0,541	0,24
Ca ²⁺ + Mg ²⁺	1,40	1,34	0,60	3,93	0,153	0,79
Mg ²⁺	0,84	0,64	2,09	2,03	1,030	0,41
Na ⁺	28,30	30,60	23,00	66,50	0,346	13,30
B) Eredeti + kalciumszulfáttal kezelt talajkivonatokban (104 adat)						
Ca ²⁺	3,26	3,50	2,40	3,34	0,718	6,57
Ca ²⁺ + Mg ²⁺	4,21	4,18	0,30	3,36	0,089	6,62
Mg ²⁺	0,99	0,57	4,10	1,27	3,225	0,25*
Na ⁺	29,20	30,90	17,00	39,60	0,429	7,80

*: szignifikáns

$t_{5\%}$: A/ Eredeti telítési talajkivonatokban 2,0

B/ Eredeti + kalciumszulfáttal kezelt talajkivonatokban 1,97

gyelembe véve számított aktivitás értékeit összehasonlítva, megadtuk a két adatsor közepértéke eltérésének szignifikanciáját (2. táblázat). A 32 telítési kivonatban mért és számított Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, Mg^{2+} és Na^+ ionaktivitás értékek közepértékei szignifikánsan nem különböznek egymástól. Ha az eredeti és a különböző kalciumszulfát anyagokkal telített oldatok (104 adat) fenti ionokra vonatkozó mért és számított adatainak közepértékeit hasonlítjuk össze, a magnézium ionaktivitás értékek kivételével, ezek sem különböznek szignifikánsan egymástól.

A magnézium esetében mutatkozó szignifikáns eltérés oka az, hogy a magnézium aktivitásának meghatározásakor két mérés — a Ca^{2+} valamint a $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ mérés — hibája tevődik össze. Ugyanez vonatkozik a számítási modell egyik kiinduló adataként szolgáló magnézium koncentrációra is.

A fentiek szemléltetésére szolgál a 2. ábra, melyen a Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, Mg^{2+} és Na^+ ionok mért és számított aktivitás értékeinek korrelációját ábrázoló összefüggések láthatók. A korreláció a Ca^{2+} esetén igen jó, amit az 1-hez közelálló iránytangens mutat. Ugyancsak jó a korreláció a $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ esetében is. Ha azonban a Mg^{2+} adatait önmagában vizsgáljuk, nem kapunk jó egyezést az előbb említett okok miatt. A Na^+ aktivitás a kalciumszulfáttal való kezelés hatására nem változik, ezért itt csak a kezeletlen telítési kivonatok adatait ábrázoltuk. A mért és számított aktivitás értékek ebben az esetben is jól egyeznek.

A Ca^{2+} , „divalent” és Na^+ ionszelektív elektródokkal mért és számított ionaktivitások negatív logaritmusait ($p\text{Ca}$, $p\text{Ca} + \text{Mg}$, $p\text{Na}$) adva meg, vizsgáltuk, hogy a két adatsor közötti különbség meghaladja-e a pH-mérés hibahatárát. Ezt illusztrálja a 3. táblázat, melyen az eredeti telítési kivonatok és kalciumszulfáttal (példaképpen durvaszemcsés anhidrit mintával) kezelt talajkivonatok adatait tüntettük fel. Megállapítható, hogy az ilyen formában megadott mért és számított ionaktivitás értékek jól egyeznek, a két adatsor közepértékének különbsége egy esetben sem szignifikáns, és nem haladja meg a pH-mérés hibahatárát ($< 0,1 \text{ pX}$).

3. táblázat
Mért és számított ionaktivitások negatív logaritmusai

(1) Talajszelvény szint- mélység cm	(2) Eredeti telítési talajkivonatokban						(3) Kalciumszulfáttal kezelt talajkivonatokban					
	pCa		pCa + Mg		pNa		pCa		pCa + Mg		pNa	
	mért X_1	számí- tott X_2	mért X_1	számí- tott X_2	mért X_1	számí- tott X_2	mért X_1	számí- tott X_2	mért X_1	számí- tott X_2	mért X_1	számí- tott X_2
A) Kérges réti szolonyec												
M-II.												
0—2	2,89	2,91	2,68	2,62	2,03	1,87	2,23	2,14	2,17	2,09	1,92	1,88
2—12	4,05	3,52	3,47	3,13	1,98	1,86	2,27	2,20	2,29	2,17	1,94	1,86
12—22	3,57	3,20	3,25	2,97	1,85	1,76	2,28	2,21	2,33	2,18	1,87	1,71
22—42	4,39	3,67	3,64	3,40	1,97	1,87	2,29	2,20	2,27	2,02	1,99	1,87
42—52		3,79	3,85	3,53	2,03	1,95	2,29	2,22	2,27	2,20	2,04	2,01
52—66		3,67	3,77	3,52	2,12	2,02	2,36	2,26	2,36	2,25	2,16	2,08
66—81	3,89	3,57	3,43	3,33	2,28	2,18	2,33	2,25	2,33	2,24	2,35	2,21
81—98		3,64	3,62	3,35	2,18	2,06	2,35	2,26	2,36	2,26	2,22	2,12
98—120	3,77	3,49	3,49	3,21	2,42	2,27	2,32	2,23	2,32	2,22	2,41	2,33
120—140	3,85	3,62	3,59	3,39	2,42	2,26	2,32	2,25	2,33	2,23	2,34	2,27
B) Szologys kérges réti szolonyec												
H-II.												
2—8	2,99	2,87	2,39	2,63	1,14	1,11	2,48	2,41	2,09	2,26	1,09	1,06
8—17	3,49	3,75	2,64	2,02	1,09	1,08	2,49	2,47	2,21	2,42	1,08	1,10
17—32	3,64	3,83	2,69	3,15	1,08	1,02	2,65	2,55	2,27	2,47	1,07	1,02
32—42	3,70	3,87	2,74	3,18	1,07	1,06	2,59	2,53	2,27	2,47	1,06	1,07
42—63	3,90	3,72	3,02	3,50	1,18	1,19	2,52	2,48	2,29	2,45	1,18	1,20
63—79	4,22	3,64	3,36	3,45	1,41	1,46	2,39	2,31	2,27	2,30	1,43	1,49
79—90	4,05	4,16	3,38	3,67	1,49	1,55	2,38	2,31	2,27	2,28	1,48	1,62
C) Közepes réti szolonyec												
C-16												
0—9	3,24	3,11	2,89	2,87	1,92	1,90	2,15	2,15	2,16	2,12	1,89	1,87
10—19	3,11	3,34	2,92	2,90	1,92	1,88	2,15	2,17	2,16	2,13	1,86	1,84
30—40	3,28	3,49	2,51	2,61	1,43	1,35	2,26	2,41	2,13	2,22	1,36	1,33
55—65	3,31	3,59	2,49	2,76	1,61	1,42	2,28	2,37	2,18	2,25	1,51	1,42
C) Közepes réti szolonyec												
C-22												
0—11	3,20	3,31	2,75	2,91	2,27	2,23	2,13	2,06	2,10	2,04	2,23	2,14
12—20	3,54	3,51	3,23	3,30	2,12	2,16	2,13	2,07	2,11	2,06	2,14	2,04
21—35	3,62	3,65	3,26	3,37	2,04	2,01	2,12	2,41	2,12	2,08	2,03	1,88
40—50	3,72	3,79	3,42	3,46	1,97	1,95	2,14	2,37	2,13	2,09	1,94	1,81
D) Szulfátos réti szolonyec												
M-102												
10—20	3,19	3,07	3,04	2,95	1,96	1,91						
20—40	3,02	3,25	2,96	2,97	1,72	1,68						
40—60	2,52	2,81	2,22	2,31	1,22	1,16						
60—80	3,09	3,37	2,64	2,84	1,36	1,33						
80—100	3,05	3,35	2,59	2,82	1,36	1,33						
100—120	3,12	3,37	2,79	2,96	1,48	1,47						
120—140	3,07	3,38	2,85	3,02	1,55	1,53						
E) Átlag	3,46	3,48	3,05	3,07	1,74	1,68	2,32	2,29	2,23	2,22	1,78	1,73
F) Adatok száma	29	32	32	32	32	32	25	25	25	25	25	25
G) $ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $	0,02		0,02		0,06		0,03		0,01		0,05	
Sd	0,097		0,102		0,108		0,039		0,032		0,121	
SzD _{5%}	0,194		0,208		0,208		0,078		0,066		0,249	

Összefoglalás

1. Különböző típusú szikes talajok vizes kivonataiban, telítési kivonataiban és a telítési talajpépekben 10 ismétléses méréssorozatban mértük a Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ és Cl^- ionok aktivitását megfelelő ionszelektív elektródok segítségével. Megállapítottuk, hogy az oldatokban, kb. 4 nagyságrendet átfogó koncentráció-tartományban, a minták előkészítése nélkül, megfelelő pontossággal és reprodukálhatósággal mérhetjük a fenti ionok aktivitását. 5×10^{-5} mól/l-nél kisebb koncentrációnál sem a szilárd, sem a folyadékmembrános elektródjaink nem alkalmasak talajkivonatokban történő ionaktivitás mérésre. A nátriumion aktivitás talajpépben való mérése esetén a CV értékek sokkal nagyobbak, mint az azonos nátriumion koncentrációjú oldatokban való méréskor.

2. Összehasonlítottuk a szolonyec talajok telítési kivonataiban direkt potenciometriás úton mért és az ionpárképződést figyelembe vevő matematikai modellel számított Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, Mg^{2+} és Na^+ aktivitás értékeket. Megállapítottuk, hogy a mért és számított adatok középértékei a Mg^{2+} kivételével nem különböznek szignifikánsan egymástól. A mért és számított ionaktivitások között a korreláció jó. A Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ és Na^+ aktivitás értékek negatív logaritmusait (pX) megadva kimutattuk, hogy a két adatsor középértékének különbsége nem haladja meg a pH mérés hibahatárát.

Irodalom

- [1] ADAMS, F.: Ionic concentrations and activities in soil solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**. 420—426. 1971.
- [2] ALZUBAIDI, A. KH.: Aktivnoszt ionov natrija v szuszpenzijah karbonatnüh pocsv. *Pocsvovedenie*. (2) 148—151. 1972.
- [3] DARAB, K., RÉDLY, L.-NÉ & CSILLAG, J.: A kalciumszulfát oldhatóságának számítása szikes talajok telítési kivonataiban. *Agrokémia és Talajtan*. **28**. 45—64. 1979.
- [4] DARAB, K., CSILLAG, J. & PINTÉR, I.: Elektrolitok „szerkezetének” vizsgálata modell-oldatokban és talajkivonatokban. *Agrokémia és Talajtan*, **26**. 219—250. 1977.
- [5] ERDEY-GRUZ, T.: Transzportfolyamatok vizes oldatokban. Akadémiai Kiadó. Budapest. 357—399. 1971.
- [6] ERDEY-GRUZ, T. & SCHAY, G.: Elméleti fizikai kémia. III. Tankönyvkiadó. Budapest. 1962.
- [7] DI GLÉRIA, J. & DARAB, K.: Oldatok Na-ion tartalmának meghatározása üvegelektroddal. *Agrokémia és Talajtan*. **9**. 261—270. 1960.
- [8] GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L.: Solutions, minerals and equilibria. Harper & Row. New York. 1965.
- [9] GARRELS, R. M. & THOMPSON, M. E.: A chemical model for sea water at 25 °C and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.* **260**. 57—66. 1962.
- [10] HARNED, H. S. & OWEN, B. B.: The physical chemistry of electrolytic solutions. Reinhold. New York. 1958.
- [11] KOVDA, V. A. & ORLOV, D. S.: On the importance of ion activity method for the theory of soil formation and soil fertility. *A. Edafol. Agrobiol.* **26**. 925—944. 1967.
- [12] KRUPSZKIJ, N. K., ALEKSZANDROVA, A. M. & LAPKINA, JU. I.: Zaviszimoszt aktivnoszti ionov natrija v pocsv ot sztepeni ijo uvlazsnenija. *Pocsvovedenie*. (3) 70—80. 1968.
- [13] KRUPSZKIJ, N. K. et al: Elektrometrieszskije metodü opredelenija aktivnoszti ionov v pocsvah. VI. Opredelenijo aktivnoszti ionov natrija v pocsvah. *Agrohimija* (7) 152—155. 1974.
- [14] MINKIN, M. B., ENDOVICKIJ, A. P. & LEVCSENKO, V. M.: Asszociacija ionov v pocsvennüh rasztvorah. *Pocsvovedenie* (2) 49—58. 1977.
- [15] NAKAYAMA, F. S.: Calcium activity, complex and ion pair in saturated CaCO_3 solutions. *Soil Sci.* **106**. 429—434. 1968.

- [16] NAKAYAMA, F. S. & RASNICK, B. A.: Calcium electrode method for measuring dissociation and solubility of $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Anal. Chem.* **39**, 1022—1023. 1967.
- [17] RÉDLY, L.-NÉ: Ionszelektív elektródok alkalmazása ionaktivitás közvetlen mérésére talajtani és agrokémiai vizsgálatokban. *Agrokémia és Talajtan*. **25**, 191—204. 1976.
- [18] SHATKAY, A.: Activity coefficients of calcium ions in mixed solutions. *J. Phys. Chem.* **71**, 3858—3861. 1967.
- [19] TANJI, K. K.: Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association and ionic strengths up to 0.15 M and at 25 °C. *Environm. Sci. Technol.* **3**, 656—661. 1969.
- [20] THOMPSON, M. E.: Magnesium in sea water: an electrode measurement. *Science*. **153**, 866—867. 1966.
- [21] THOMPSON, M. E. & ROSS, J. W.: Calcium in sea water by electrode measurement. *Science* **154**, 1643—1644. 1966.

Érkezett: 1979. július 16.

Ion Activity Measurements and Calculations in the Saturation Extracts of Salt Affected Soils

K. DARAB, M. RÉDLY and J. CSILLAG

Research Centre for Water Resources Development and Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

1. The activities of Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and Cl^- ions were determined in water extracts, saturation extracts and saturation pastes of different kinds of salt affected soils with 10 parallel samples with the application of ion-selective electrodes. The activities of the above mentioned ions can be measured with good exactness and reproducibility in the extracts without pretreatment of the samples in four magnitudes of concentration range. If the concentration of the ions to be measured is less than $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l neither the solid nor the liquid membrane electrodes are suitable. Determining the sodium ion activities from parallel samples the variation coefficients (CV) are higher in soil suspensions than that are in solution having the same concentration range of sodium ions.

2. In a series of soil samples the Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, Mg^{2+} and Na^+ cation activities were measured by direct way with potentiometric method and they were calculated from the ion concentrations with successive approximation applying the ion association theory. It has been proved that the difference between the mean values of measured and calculated data does not differ significantly. The only exception has been the difference between the measured and calculated Mg^{2+} ion activities. The correlation of measured and calculated ionic activities is rather good. Expressing the Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ and Na^+ ion activities in the form of negative logarithm (pX) it is clear that the difference between the mean values of measured and calculated data does not exceed the confidence limit of pH determination.

Table 1. Statistical evaluation to the exactness and reproducibility of ion activity measurement. (1) Ion. (2) The preparation of soil samples to the analysis. *a)* 1 : 5 water extract. *b)* Saturation extract. *c)* Saturation paste. (3) Concentration ranges of ions, meq/l

Table 2. Comparison the measured and calculated ion activities. (1) Ion. (2) Mean values of ion activities, mol/l, \bar{X} measured, \bar{X} calculated. *A)* In saturation extracts; (32. data); *B)* In saturation extracts before and after treating with calcium sulphate (104. data).

Table 3. The negative logarithms of measured and calculated ion activities. (1) Soil type, No of profile and depth of sampling, cm. *A)* Shallow meadow solonetz. *B)* Solodized shallow meadow solonetz. *C)* Medium meadow solonetz. *D)* Sulphatic meadow solonetz. *E)* Mean. *F)* The number of observations. *G)* Standard deviation and probability. (2) In saturation extracts, X_1 measured, X_2 calculated. (3) In saturation extracts treated with calcium sulphate, X_1 , X_2 .

Figure 1. The scheme of a sleeve type reference electrode. a) Inner chamber. b) Outer chamber. c) Ceramic plug. d) Sleeve-type liquid junction. e) Glass filter.

Figure 2. The relation between measured (horizontal axis) and calculated (vertical axis) ion activities; a) in saturation extracts, b) in saturation extracts treated with calcium sulphate.

Messung und Berechnung der Ionenaktivität in den Sättigungsauszügen der „Szik“-Böden

K. DARAB, M. RÉDLY und J. CSILLAG

Forschungszentrale für Wasserwirtschaft und Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

1. Die Aktivitäten von Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ und Cl^- -Ionen wurden in Wasserauszügen, Sättigungsauszügen, sowie Sättigungspasten von verschiedenen Szikböden in 10 parallelen Proben mittels entsprechenden Ion-selektiven Elektroden bestimmt. Es wurde festgestellt, dass in den Lösungen mit einem ungefähr vier Grössenordnungen umfassenden Konzentrationsbereich die Aktivität obiger Ionen ohne irgendeine Vorbereitung der Bodenproben mit entsprechender Genauigkeit und Reproduzierbarkeit gemessen werden kann. Unter der Konzentrationsgrenze von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter sind weder die festen, noch die flüssigen Membranelektroden zur Bestimmung der Ionenaktivität geeignet. Im Falle einer Messung von Na-Ionenaktivität in einer Bodenpaste liegen die CV-Werte bedeutend höher als bei Messung in Bodenauszügen im gleichen Na-Ionenkonzentrationsbereich.

2. Die in den Sättigungsauszügen von Solonetzböden auf direktem Wege, potentiometrisch gemessenen und die mittels stufenweiser Annäherung gemäss der Ionenassoziationstheorie berechneten Ionenaktivitäten der Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, Mg^{2+} und Na^+ -Ionen wurden verglichen. Es konnte festgestellt werden, dass die gemessenen und die berechneten Mittelwerte — mit Ausnahme der Mg^{2+} -Ionen — nicht signifikant voneinander abweichen. Die Korrelation zwischen den gemessenen und berechneten Ionenaktivitätswerten kann als gut betrachtet werden. Nach Berechnen der negativen Logarithmen der Aktivitätswerte von Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ und Na^+ wurde nachgewiesen, dass die Differenz der Mittelwerte beider Datenreihen das Zuverlässigkeitsbereich der pH-Messung nicht überschreitet.

Tab. 1. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ionenaktivitätsmessungen. (1) Gemessene Ionen. (2) Bestimmungsmittel: a) wässriger Bodenauszug 1 : 5; b) Sättigungsbodenauszug; c) Sättigungsbodenpaste. (3) Konzentration, mval/Liter.

Tab. 2. Statistische Bewertung der gemessenen und berechneten Ionenaktivitätswerte. (1) Gemessene Ionen. (2) Mittelwerte der Ionenaktivitäten, Mol/Liter, $\bar{X}_{\text{gemessen}}$, $\bar{X}_{\text{berechnet}}$. A) In den ursprünglichen Sättigungsauszügen (32 Daten); B) In den ursprünglichen + mit Kalziumsulfat behandelten Sättigungsauszügen (104 Daten).

Tab. 3. Negative Logarithmen der gemessenen und berechneten Ionenaktivitäten. (1) Tiefe des Horizontes im Bodenprofil, cm: A) Verkrusteter Wiesenolonetz; B) Solodj verkrusteter Wiesenolonetz; C) Mittelmässiger Wiesenolonetz; D) Sulphathaltiger Wiesenolonetz; E) Mittelwert; F) Anzahl der Angaben; G) Statistische Bewertung der Differenzen der Mittelwerte. (2) In den ursprünglichen Sättigungs-Bodenauszügen, X_1 gemessen, X_2 berechnet. (3) In den mit Kalziumsulfat behandelten Bodenauszügen, X_1 , X_2 .

Abb. 1. Schema der Bezugselektrode vom Aufbau „Sleeve type“. a) Innere Salzbrücke; b) äussere Salzbrücke; c) Berührung durch ein Keramikfilter; d) Berührung durch einen Flüssigkeitsfilm; e) Glasfilter.

Abb. 2. Zusammenhänge zwischen den gemessenen (Abszisse) und berechneten (Ordinate) Ionenaktivitätswerten: a) in unbehandelten Sättigungsauszügen; b) in mit Kalziumsulfat behandelten Sättigungsauszügen.

Измерение и расчет ионной активности в насыщенных вытяжках засоленных почв

К. ДАРАБ, М. РЭДЛИ и Ю. ЧИЛЛАГ

Научно-исследовательский институт водного хозяйства и научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии Венгерской Академии Наук, Будапешт

Резюме

1. В водных вытяжках и в насыщенных пастах засоленных почв различных типов, в десятикратной повторности измеряли активность ионов Na^+ , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} и Cl^- , применяя соответствующие ионоселективные электроды. Установили, что активность вышеуказанных ионов может быть измерена с удовлетворительной точностью и воспроизводимостью в растворах с концентрацией около $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л без предварительной подготовки образцов.

При концентрации растворов ниже $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л электроды ни с жидкими, ни с твердыми мембранами не пригодны для измерения активности ионов в почвенных вытяжках. При измерении ионной активности натрия в почвенной пасте получаем величины CV гораздо выше, чем при измерении в растворах с той же концентрацией натрия.

2. Сравнили значения активности ионов Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, Mg^{2+} , Na^+ в насыщенных вытяжках из солонцовых почв, полученные прямым потенциометрическим измерением и рассчитанные по концентрации с учетом модели формирования ионных пар. Установили, что средние величины измеренных и расчетных данных, за исключением магния, не показали достоверного расхождения. Корреляция между измеренными и рассчитанными ионными активностями хорошая.

Приведенные отрицательные логарифмы значений активностей (pX) ионов Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ и Na^+ показывают, что разницы между двумя рядами средних значений не превышают ошибки измерения pH.

Табл. 1. Точность и воспроизводимость измерения ионной активности (1) Измеряемые ионы (2) Среда, в которой проводили измерения: а) 1 : 5 водная вытяжка; б) Насыщенная почвенная вытяжка; в) Насыщенная почвенная паста; (3) Концентрация, мг. экв/л.

Табл. 2. Анализ достоверности измеренных и рассчитанных величин активности. (1) Измеряемые ионы (2) Средние величины ионных активностей, моль/л, \bar{X} измеренные \bar{X} вычисленные. А) В исходных насыщенных вытяжках (32 данных) В) В исходных вытяжках и в вытяжках обработанных сульфатом кальция (104 данных).

Табл. 3. Отрицательные логарифмы измеренных и рассчитанных ионных активностей. (1) Глубина залегания горизонтов в почвенном разрезе, см. А) Корковый луговой солонец, В) Осолоделый корковый луговой солонец, С) Средний луговой солонец. Д) Сульфатный луговой солонец. Е) Среднее, F) Количество данных, G) Статистическая оценка разниц между средними величинами (2) В исходных насыщенных вытяжках, X_1 измерено, X_2 рассчитано. (3) В вытяжках, обработанных сульфатом кальция, X_1 , X_2 .

Рис. 1. Схема строения сравнительного электрода „Sleeve type” а) внутренний электролитический ключ; б) внешний электролитический ключ; в) контакт с керамическим фильтром; д) контакт с пленкой жидкости; е) стеклянный фильтр.

Рис. 2. Зависимость между измеренной (горизонтальная ось) и рассчитанной (вертикальная ось) ионной активностью: а) в необработанных почвенных вытяжках; б) в вытяжках, обработанных сульфатом кальция.